

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 9 日
Date of Application:

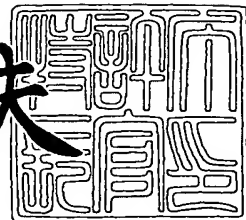
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 3 5 0 5 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 3 5 0 5 2]

出 願 人 ソニー株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 3 5 7 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 0290572204

【提出日】 平成14年11月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 川瀬 賢一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 高田 智雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 宮木 幸夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100098785

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019482

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708092

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 負極およびそれを用いた電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 負極集電体と、

この負極集電体に設けられ、負極集電体との界面の少なくとも一部において負極集電体と合金化している負極活物質層と、

この負極活物質層に 5 0 n m 以上の厚みで設けられた酸化ケイ素を含む酸化ケイ素含有層と

を有することを特徴とする負極。

【請求項 2】 負極集電体と、

この負極集電体に気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも 1 つの方法により形成された負極活物質層と、

この負極活物質層に 5 0 n m 以上の厚みで設けられた酸化ケイ素を含む酸化ケイ素含有層と

を有することを特徴とする負極。

【請求項 3】 前記負極活物質層は、前記負極集電体との界面の少なくとも一部において前記負極集電体と合金化していることを特徴とする請求項 2 記載の負極。

【請求項 4】 前記負極活物質層は、ケイ素（S i）の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 2 記載の負極。

【請求項 5】 前記酸化ケイ素含有層は二酸化ケイ素を含むことを特徴とする請求項 2 記載の負極。

【請求項 6】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極は、負極集電体と、この負極集電体に設けられ、負極集電体との界面の少なくとも一部において負極集電体と合金化している負極活物質層と、この負極活物質層に 5 0 n m 以上の厚みで設けられた酸化ケイ素を含む酸化ケイ素含有層とを有することを特徴とする電池。

【請求項 7】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極は、負極集電体と、この負極集電体に気相法、液相法および焼結法か

らなる群のうちの少なくとも1つの方法により形成された負極活物質層と、この負極活物質層に50nm以上の厚みで設けられた酸化ケイ素を含む酸化ケイ素含有層とを有することを特徴とする電池。

【請求項8】 前記負極活物質層は、前記負極集電体との界面の少なくとも一部において前記負極集電体と合金化していることを特徴とする請求項7記載の電池。

【請求項9】 前記負極活物質層は、ケイ素(Si)の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項7記載の電池。

【請求項10】 前記酸化ケイ素含有層は二酸化ケイ素を含むことを特徴とする請求項7記載の電池。

【請求項11】 前記電解質は、保持体と、溶媒と、電解質塩とを含むことを特徴とする請求項7記載の電池。

【請求項12】 更に、前記正極、負極および電解質を収容するフィルム状の外装部材を備えたことを特徴とする請求項7記載の電池。

【請求項13】 前記正極は、リチウム含有金属複合酸化物を含むことを特徴とする請求項7記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、負極集電体と負極活物質層とを有する負極、およびそれを用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、モバイル機器の高性能化および多機能化に伴い、それらの電源である二次電池の高容量化が切望されている。この要求に応える二次電池としてリチウム二次電池がある。しかし、現在におけるリチウム二次電池の代表的な形態である、正極にコバルト酸リチウム、負極に黒鉛を用いた場合の電池容量は飽和状態にあり、大幅な高容量化は極めて困難な状況である。そこで、古くから負極に金属リチウム(Li)を用いることが検討されているが、この負極を実用化するには

、リチウムの析出溶解効率の向上およびデンドライト状の析出形態の制御などを図る必要がある。

【0 0 0 3】

その一方で、最近、ケイ素（S i）あるいはスズ（S n）などを用いた高容量の負極の検討が盛んに行われている。しかし、これらの負極は充放電を繰り返すと、負極活物質の激しい膨張および収縮により粉碎して微細化し、集電性が低下したり、表面積の増大に起因して電解液の分解反応が促進され、サイクル特性は極めて劣悪であった。そこで、気相法、液相法あるいは焼結法などにより負極集電体に負極活物質層を形成した負極も検討されている（例えば、特許文献 1，特許文献 2，特許文献 3 参照。）。これによれば、粒子状の負極活物質およびバインダーなどを含むスラリーを塗布した従来の塗布型負極に比べて微細化を抑制することができると共に、負極集電体と負極活物質層とを一体化することができるので負極における電子伝導性が極めて良好となり、容量的にもサイクル寿命的にも高性能化が期待されている。また、従来は負極中に存在した導電材、バインダーおよび空隙などを低減または排除することもできるので、本質的に負極を薄膜化することが可能となる。

【0 0 0 4】

【特許文献 1】

特開平 8 - 5 0 9 2 2 号公報

【特許文献 2】

特許第 2 9 4 8 2 0 5 号公報

【特許文献 3】

特開平 1 1 - 1 3 5 1 1 5 号公報

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、気相法、液相法あるいは焼結法により負極集電体に負極活物質層を形成した負極も、塗布型負極と同様に、高温において保存すると、電解質と反応し、電池の内部抵抗の上昇や容量低下を誘発してしまうという問題があった。

【0 0 0 6】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、優れた高温保存特性を得ることができる負極、およびそれを用いた電池を提供することにある。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】

本発明による第 1 の負極は、負極集電体と、この負極集電体に設けられ、負極集電体との界面の少なくとも一部において負極集電体と合金化している負極活物質層と、この負極活物質層に 5 0 n m 以上の厚みで設けられた酸化ケイ素を含む酸化ケイ素含有層とを有するものである。

【0 0 0 8】

本発明による第 2 の負極は、負極集電体と、この負極集電体に気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも 1 つの方法により形成された負極活物質層と、この負極活物質層に 5 0 n m 以上の厚みで設けられた酸化ケイ素を含む酸化ケイ素含有層とを有するものである。

【0 0 0 9】

本発明による第 1 の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極は、負極集電体と、この負極集電体に設けられ、負極集電体との界面の少なくとも一部において負極集電体と合金化している負極活物質層と、この負極活物質層に 5 0 n m 以上の厚みで設けられた酸化ケイ素を含む酸化ケイ素含有層とを有するものである。

【0 0 1 0】

本発明による第 2 の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極は、負極集電体と、この負極集電体に気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも 1 つの方法により形成された負極活物質層と、この負極活物質層に 5 0 n m 以上の厚みで設けられた酸化ケイ素を含む酸化ケイ素含有層とを有するものである。

【0 0 1 1】

本発明による第 1 および第 2 の負極では、酸化ケイ素含有層が 5 0 n m 以上の厚みで設けられているので、高温における負極活物質層と電解質との反応が抑制

される。

【0012】

本発明による第1および第2の電池では、本発明の負極を用いているので、高温における負極活物質層と電解質との反応が抑制されることにより、優れた高温保存特性が得られる。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0014】

図1は、本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を分解して表すものである。この二次電池は、正極リード11および負極リード12が取り付けられた電極巻回体20をフィルム状の外装部材30A、30Bの内部に収容したものであり、小型化、軽量化および薄型化が可能となっている。

【0015】

正極リード11および負極リード12は、それぞれ、後述する正極集電体21Aおよび負極集電体22Aの長手方向における端部に取り付けられたものであり、外装部材30A、30Bの内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。正極リード11および負極リード12は、例えば、アルミニウム(A1)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)あるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

【0016】

外装部材30A、30Bは、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に張り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材30A、30Bは、例えば、ポリエチレンフィルム側と電極巻回体20とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材30A、30Bと正極リード11および負極リード12との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム31が挿入されている。密着フィルム31は、正極リード11および負極リード12に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピ

レン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

【0017】

なお、外装部材30A、30Bは、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

【0018】

図2は、図1に示した電極巻回体20のII-II線に沿った断面構造を表すものである。電極巻回体20は、正極21と負極22とをセパレータ23および電解質層24を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ25により保護されている。

【0019】

正極21は、例えば、正極集電体21Aと、正極集電体21Aに設けられた正極活物質層21Bとを有している。正極活物質層21Bは、正極集電体21Aの両面に形成されていてもよく、片面に形成されていてもよい。正極集電体21Aは、例えば、アルミニウム、ニッケルあるいはステンレスなどにより構成されている。

【0020】

正極活物質層21Bは、例えば、正極活物質としてリチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料のいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じて炭素材料などの導電材およびポリフッ化ビニリデンなどのバインダーを含んでいてもよい。リチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料としては、例えば、一般式 $Li_x MIO_2$ で表されるリチウム含有金属複合酸化物が好ましい。リチウム含有金属複合酸化物は、高電圧を発生可能であると共に、高密度であるため、二次電池の更なる高容量化を図ることができるからである。なお、MIは1種類以上の遷移金属であり、例えばコバルト(Co)およびニッケルのうちの少なくとも一方が好ましい。xは電池の充放電状態によって異なり、通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲内の値である。このようなりチウム含有金属複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ あるいは $LiNiO_2$ などが挙げられる。

。

【0021】

負極 22 は、例えば、負極集電体 22 A と、負極集電体 22 A に設けられた負極活物質層 22 B と、負極活物質層 22 B に設けられた酸化ケイ素含有層 22 C とを有している。負極集電体 22 A、負極活物質層 22 B および酸化ケイ素含有層 22 C はこの順に積層されており、酸化ケイ素含有層 22 C の側が正極 21 の正極活物質層 21 B と対向するように配置されている。負極活物質層 22 B および酸化ケイ素含有層 22 C は、負極集電体 22 A の両面に形成されていてもよく、片面に形成されていてもよい。

【0022】

負極集電体 22 A は、例えば、銅 (Cu)、ステンレス、ニッケル、チタン (Ti)、タングステン (W)、モリブデン (Mo) あるいはアルミニウムなどにより構成することが好ましく、中でも、負極活物質層 22 B との合金化を起こしやすい金属により構成した方がより好ましい場合もある。例えば、後述するように負極活物質層 22 B がケイ素の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む場合には、銅、チタン、アルミニウムあるいはニッケルなどが合金化しやすい材料として挙げられる。なお、負極集電体 22 A は、単層により構成してもよいが、複数層により構成してもよい。その場合、負極活物質層 22 B と接する層を負極活物質層 22 B と合金化しやすい金属材料により構成し、他の層を他の金属材料により構成するようにしてもよい。

【0023】

負極活物質層 22 B は、例えば、気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも 1 つの方法により形成されたものであり、負極活物質を含んで構成されている。これにより、充放電に伴う負極活物質層 22 B の膨張・収縮による破壊を抑制することができると共に、負極集電体 22 A と負極活物質層 22 B とを一体化することができ、負極 22 における電子伝導性を向上させることができるようになっている。また、従来の塗布型負極と異なり、バインダーおよび空隙などを低減または排除でき、薄膜化することも可能となっている。この負極活物質層 22 B は、負極集電体 22 A との界面の少なくとも一部において負極集電

体 22A と合金化していることが好ましい。具体的には、界面において負極集電体 22A の構成元素が負極活物質層 22B に、または負極活物質の構成元素が負極集電体 22A に、またはそれらが互いに拡散していることが好ましい。この合金化は、負極活物質層 22B を気相法、液相法あるいは焼結法により形成する際に同時に起こることが多いが、更に熱処理が施されることにより起こったものでもよい。なお、本明細書では、上述した元素の拡散も合金化の一形態に含める。

【0024】

負極活物質としては、ケイ素の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことが好ましい。ケイ素の単体および化合物は、リチウムなどと合金を形成可能であり、かつリチウムを吸蔵・離脱する能力が大きく、組み合わせによっては、従来の黒鉛と比較して負極 22 のエネルギー密度を高くすることができると共に、空気酸化させるなどにより容易に酸化ケイ素含有層 22C を形成することができるからである。ケイ素の化合物としては、例えば、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$) あるいは LiSiO が挙げられる。

【0025】

負極活物質としては、更に、スズ、ゲルマニウム (Ge) または炭素 (C) の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含んでいてもよい。但し、負極 22 のリチウムの吸蔵・離脱による容量の 50% 以上がケイ素の単体または化合物の反応によるもので占められるようにすることが好ましい。

【0026】

酸化ケイ素含有層 22C は、酸化ケイ素を含んで構成されており、高温における負極活物質層 22B と後述の電解液との反応を抑制し、電池の内部抵抗の上昇や容量低下を防止するためのものである。酸化ケイ素含有層 22C は、負極活物質層 22B の表面の少なくとも一部に設けられていればよく、全面に設けられている必要はない。例えば、島状に設けられていてもよく、負極活物質層 22B を

露出させる開口を有していてもよい。酸化ケイ素含有層 22C の厚みは、50 nm 以上であることが好ましい。より高温、例えば、80℃ 以上でも、負極活物質層 22B と電解液との反応を抑制することができるからである。酸化ケイ素は、二酸化ケイ素 (SiO_2)、一酸化ケイ素 (SiO) あるいは非化学量論組成のいずれでもよいが、中でも、二酸化ケイ素 (SiO_2) を含むことが好ましい。一酸化ケイ素はリチウムを吸蔵・離脱するので、充放電に伴う膨張・収縮により負極活物質層 22B の表面から脱落しやすいのに対して、二酸化ケイ素はその量が少ないからである。なお、酸化ケイ素含有層 22C に限らず、負極活物質層 22B 中にも酸化ケイ素を含んでいてもよい。但し、酸化ケイ素含有層 22C における濃度の方が負極活物質層 22B における濃度よりも高いことが好ましい。

【0027】

セパレータ 23 は、正極 21 と負極 22 とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ 23 は、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンにより構成されている。

【0028】

電解質層 24 は、保持体に電解液を分散あるいは保持させたいわゆるゲル状の電解質よりなるものである。ゲル状の電解質は、電池の漏液あるいは高温における膨れを防止することができるので好ましい。保持体は、例えば高分子材料により構成されている。高分子材料としては、例えばブロック共重合体であるポリフッ化ビニリデンが挙げられる。

【0029】

電解液は、例えば、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩であるリチウム塩と含んでおり、必要に応じて添加剤を含んでいてもよい。溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートあるいはエチルメチルカーボネート等の有機溶媒が挙げられ、これらのいずれか 1 種または 2 種以上を混合して用いてもよい。

【0030】

リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 あるいは LiCF_3SO_3 が挙げられ、これらのいずれか 1 種または 2 種以上を混合して用いてもよ

い。

【0031】

このような構成を有する二次電池は、例えば次のようにして製造することができる。

【0032】

まず、例えば、正極活物質と導電材とバインダーとを混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンなどの分散媒に分散させて正極合剤スラリーとしたのち、この正極合剤スラリーを正極集電体 21A の両面あるいは片面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して正極活物質層 21B を形成し、正極 21 を作製する。

【0033】

次いで、気相法または液相法により、負極活物質、例えば、ケイ素の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を負極集電体 22A に堆積させることにより負極活物質層 22B を形成する。また、粒子状の負極活物質を含む前駆層を負極集電体 22A に形成したのち、これを焼結させる焼結法により負極活物質層 22B を形成してもよいし、気相法、液相法および焼結法のうちの 2 つまたは 3 つの方法を組み合わせる負極活物質層 22B を形成するようにしてもよい。このように気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも 1 つの方法により負極活物質層 22B を形成することにより、場合によっては、負極集電体 22A との界面の少なくとも一部において負極集電体 22A と合金化した負極活物質層 22B が形成される。なお、負極集電体 22A と負極活物質層 22B との界面をより合金化させるために、更に真空雰囲気下または非酸化性雰囲気下で熱処理を行うようにしてもよい。特に、負極活物質層 22B を後述する鍍金により形成する場合、負極活物質層 22B は負極集電体 22A との界面においても合金化しにくい場合があるので、必要に応じてこの熱処理を行うことが好ましい。また、気相法により形成する場合においても、負極集電体 22A と負極活物質層 22B との界面をより合金化させることにより特性を向上させることができる場合があるので、必要に応じてこの熱処理を行うことが好ましい。

【0034】

なお、気相法としては、負極活物質の種類によって物理堆積法あるいは化学堆

積法を用いることができ、具体的には、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱CVD (Chemical Vapor Deposition ; 化学気相成長) 法あるいはプラズマCVD法等が利用可能である。液相法としては電解鍍金あるいは無電解鍍金等の公知の手法が利用可能である。焼結法に関しても公知の手法が利用可能であり、例えば、雰囲気焼結法、反応焼結法あるいはホットプレス焼結法が利用可能である。

【0035】

負極活物質層 22B を形成したのち、負極活物質層 22B に蒸着法あるいはスパッタ法などにより、酸化ケイ素、例えば、二酸化ケイ素よりなる酸化ケイ素含有層 22C を形成し、負極 22 を作製する。あるいは、負極活物質層 22B を酸素含有雰囲気中で酸化させたり、負極活物質層 22B を電解液と電気化学反応させることによって形成してもよい。

【0036】

続いて、例えば、正極 21 および負極 22 のそれぞれに、保持体に電解液を保持させた電解質層 24 を形成したのち、正極集電体 21A に正極リード 11 を溶接により取り付けると共に、負極集電体 22A に負極リード 12 を溶接により取り付け。

【0037】

次いで、電解質層 24 を形成した正極 21 と負極 22 とをセパレータ 23 を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ 25 を接着して電極巻回体 20 を形成する

【0038】

最後に、例えば、外装部材 30A, 30B の間に電極巻回体 20 を挟み込み、外装部材 30A, 30B の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード 11 および負極リード 12 と外装部材 30A, 30B との間には密着フィルム 31 を挿入する。これにより、図 1 および図 2 に示した二次電池が完成する。

【0039】

この二次電池は次のように作用する。

【0040】

この二次電池では、充電を行うと、正極 21 からリチウムイオンが離脱し、電解液を介して負極 22 に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極 22 からリチウムイオンが離脱し、電解液を介して正極 21 に吸蔵される。ここでは、負極活物質層 22B に酸化ケイ素含有層 22C が 50 nm 以上の厚みで設けられているので、高温において保存しても、負極活物質層 22B と電解液との反応が抑制される。

【0041】

このように本実施の形態では、負極活物質層 22B の正極 21 と対向する側に、酸化ケイ素含有層 22C を 50 nm 以上の厚みで設けるようにしたので、高温において、負極活物質層 22B と電解液との反応を抑制することができ、電池の内部抵抗の上昇や容量低下を防止することができる。すなわち、優れた高温保存特性を得ることができる。

【0042】

【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について、図 1 および図 2 を参照し、同一の符号を用いて説明する。

【0043】

実施例 1～3 として、まず、正極活物質である平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム (LiCoO_2) の粉末と、導電材であるカーボンプラックと、バインダーであるポリフッ化ビニリデンとを、コバルト酸リチウム：カーボンプラック：ポリフッ化ビニリデン＝92：3：5 の質量比で混合し、これを分散媒である N-メチルピロリドンへ投入して正極合剤スラリーとし、厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウムよりなる正極集電体 21A に塗布して乾燥させ、加圧することにより正極活物質層 21B を形成し、正極 21 を作製した。

【0044】

また、電解銅箔よりなる厚み $25\ \mu\text{m}$ の負極集電体 22A に真空蒸着法により非晶質ケイ素よりなる厚み $3.0\ \mu\text{m}$ の負極活物質層 22B を形成したのち、負極活物質層 22B に、RF スパッタ法によって酸化ケイ素よりなる酸化ケイ素含

有層 22C を形成し、負極 22 を作製した。その際、酸化ケイ素含有層 22C の厚みは、実施例 1～3 で表 1 に示したように変化させた。得られた負極 22 を XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy; X線光電子分光法) および AES (Auger Electron Spectroscopy; オージェ電子分光法) により分析したところ、負極活物質層 22B が、負極集電体 22A との界面の少なくとも一部において負極集電体 22A と合金化していることが確認された。

【0045】

【表 1】

	負極の構成		高温保存後の放電容量維持率 (%)		
	負極活物質層	酸化ケイ素含有層の厚み (nm)	40℃	60℃	80℃
実施例 1	Si 蒸着	50	92	85	77
実施例 2	Si 蒸着	100	94	90	88
実施例 3	Si 蒸着	300	93	90	89
比較例 1	Si 蒸着	0	92	82	75
比較例 2	Si 蒸着	30	92	83	73
比較例 3	Si 塗布	100	89	74	65
比較例 4	Si 塗布	0	88	75	64

【0046】

次いで、エチレンカーボネート 42.5 質量%と、プロピレンカーボネート 42.5 質量%と、リチウム塩である LiPF_6 15 質量%とからなる電解液 30 質量%に、重量平均分子量 60 万のブロック共重合であるポリフッ化ビニリデン 10 質量%と、高分子材料の溶剤であるジメチルカーボネート 60 質量%とを混合して溶解させた前駆体溶液を正極 21 および負極 22 のそれぞれに塗布し、常温で 8 時間放置してジメチルカーボネートを揮発させることにより、正極 21 お

よび負極 22 のそれぞれの上に電解質層 24 を形成した。

【0047】

次いで、正極 21 と負極 22 とを帯状に切断し、正極 21 に正極リード 11 を取り付けると共に、負極 22 に負極リード 12 を取り付けた。そののち、電解質層 24 が形成された正極 21 と負極 22 とを積層して積層体とし、この積層体を巻回することにより電極巻回体 20 を形成した。

【0048】

最後に、この電極巻回体 20 を、アルミラミネートフィルムよりなる外装部材 30A、30B の間に挟み、減圧下で熱融着することにより密閉した。その際、正極リード 11 および負極リード 12 と外装部材 30A、30B との間に樹脂よりなる密着フィルム 31 を挿入した。以上により、図 1 および図 2 に示した二次電池を得た。

【0049】

得られた実施例 1～3 の二次電池について、次のようにして高温保存特性を調べた。まず、 $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で、電池電圧が 4.2 V に達するまで定電流充電を行ったのち、 4.2 V の定電圧で電流密度が $0.02\text{ mA}/\text{cm}^2$ に達するまで定電圧充電を行った。このとき、予め計算により求めた正極 21 および負極 22 の充放電容量に基づいて負極利用率を 90% と設定し、金属リチウムが析出しないようにした。そののち、 $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で電池電圧が 2.5 V に達するまで定電流放電を行い、高温保存前の放電容量を測定した。1 サイクル充放電を行ったのち、1 サイクル目の充電と同様の条件で定電流充電を行った。次いで、 40°C 、 60°C または 80°C のオーブンで 7 日間保存したのち、 $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で、電池電圧が 2.5 V に達するまで定電流放電を行い、高温保存後の放電容量を測定した。そして、高温保存後の放電容量維持率 (%) として、高温保存前の放電容量に対する高温保存後の放電容量の比率を算出した。得られた結果を表 1 に示す。なお、充放電は、いずれも 25°C の環境下で行った。

【0050】

実施例 1～3 に対する比較例 1、2 として、酸化ケイ素含有層の厚みを表 1 に

示したように変えたことを除き、他は実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。また、実施例 1 ～ 3 に対する比較例 3, 4 として、負極活物質層を塗布することにより形成すると共に、酸化ケイ素含有層の厚みを表 1 に示したように変えたことを除き、他は実施例 1 ～ 3 と同様にして二次電池を作製した。その際、負極活物質層は、負極活物質である平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ のケイ素粉末 70 質量%と、負極活物質および導電材であるアセチレンブラック 3 質量%および平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の鱗片状人造黒鉛 20 質量%と、バインダーであるポリフッ化ビニリデン 7 質量%とを混合し、これを分散媒である N-メチルピロリドンへ投入して負極合剤スラリーとし、負極集電体に塗布し乾燥させ加圧することにより形成した。比較例 1 ～ 4 の二次電池についても、実施例 1 ～ 3 と同様にして高温保存特性を調べた。その結果も表 1 に合わせて示す。

【0051】

表 1 から分かるように、酸化ケイ素含有層 22C の厚みが 50 nm 以上の実施例 1 ～ 3 の方が、50 nm 未満の比較例 1, 2 に比べて、高温保存後の放電容量維持率について高い値が得られた。これに対して、負極活物質層を塗布により形成した比較例 3, 4 では、100 nm の厚みの酸化ケイ素含有層を有する比較例 3 と、酸化ケイ素含有層がない比較例 4 で、高温保存後の放電容量維持率についてほとんど差がなかった。すなわち、負極活物質層 22B に、厚みが 50 nm 以上の酸化ケイ素含有層 22C を設けるようにすれば、高温保存特性を向上させることができることが分かった。

【0052】

なお、上記実施例では、負極活物質層 22B を真空蒸着法により形成するようにしたが、他の気相法により形成しても同様の結果を得ることができる。また、液相法あるいは焼結法により形成しても同様の結果を得ることができる。

【0053】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、いわゆるゲル状の電解質を用いる場合について説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、

例えば、液状の電解質である電解液、イオン伝導性を有する固体電解質、固体電解質と電解液とを混合したもの、あるいは固体電解質とゲル状の電解質とを混合したものが挙げられる。

【0054】

なお、固体電解質には、例えば、イオン伝導性を有する高分子材料に電解質塩を分散させた高分子固体電解質、またはイオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質を用いることができる。このとき、高分子材料としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物を単独あるいは混合して、または分子中に共重合させて用いることができる。また、無機固体電解質としては、窒化リチウムあるいはリン酸リチウムなどを用いることができる。

【0055】

また、上記実施の形態および実施例では、負極活物質層 22B に酸化ケイ素含有層 22C を設けるようにしたが、酸化ケイ素含有層は負極活物質層の正極側に位置していればよく、例えば、負極活物質層と酸化ケイ素含有層との間に他の層が挿入されていてもよい。

【0056】

更に、上記実施の形態および実施例では、負極集電体 22A に負極活物質層 22B を形成するようにしたが、負極集電体と負極活物質層との間に、他の層を形成するようにしてもよい。

【0057】

加えて、上記実施の形態および実施例では、巻回ラミネート型の二次電池について説明したが、本発明は、積層ラミネート型の二次電池についても同様に適用することができる。加えて、いわゆる円筒型、角型、コイン型、ボタン型、薄型、大型などの二次電池についても適用することができる。その場合、フィルム状の外装部材に代えて鉄缶あるいはアルミ缶などを用いることができる。また、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

【0058】

【発明の効果】

以上説明したように請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項に記載の負極、または、請求項 6 ないし請求項 1 3 のいずれか 1 項に記載の電池によれば、負極活物質層に酸化ケイ素を含む酸化ケイ素含有層を 5 0 n m 以上の厚みで設けるようにしたので、高温において、負極活物質層と電解質との反応を抑制することができる、電池の内部抵抗の上昇や容量低下を防止することができる。すなわち優れた高温保存特性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す分解斜視図である。

【図 2】

図 1 に示した電極巻回体の I I - I I 線に沿った構成を表す断面図である。

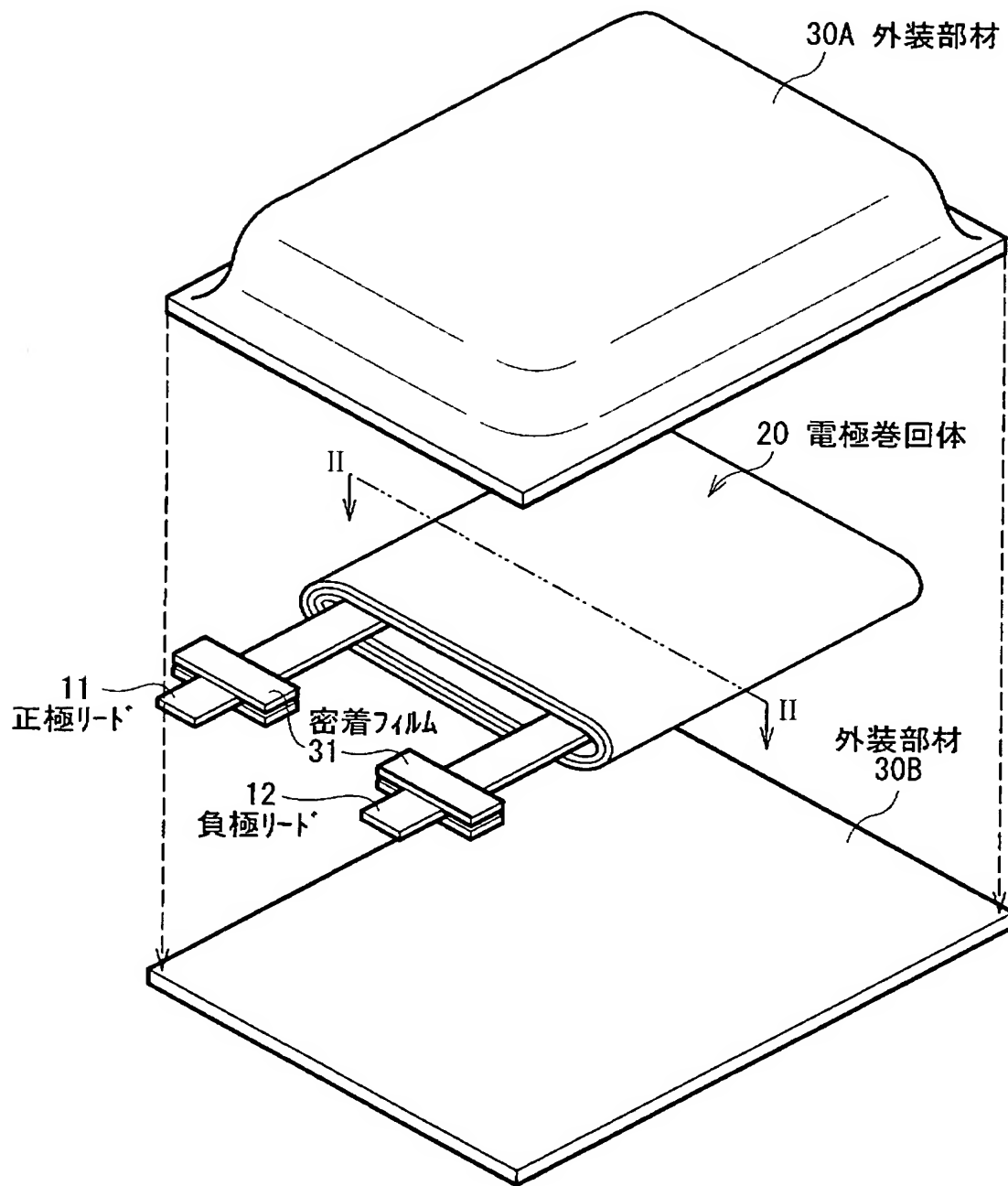
【符号の説明】

1 1 …正極リード、1 2 …負極リード、2 0 …電極巻回体、2 1 …正極、2 1 A …正極集電体、2 1 B …正極活物質層、2 2 …負極、2 2 A …負極集電体、2 2 B …負極活物質層、2 2 C …酸化ケイ素含有層、2 3 …セパレータ、2 4 …電解質層、2 5 …保護テープ、3 0 A, 3 0 B …外装部材、3 1 …密着フィルム

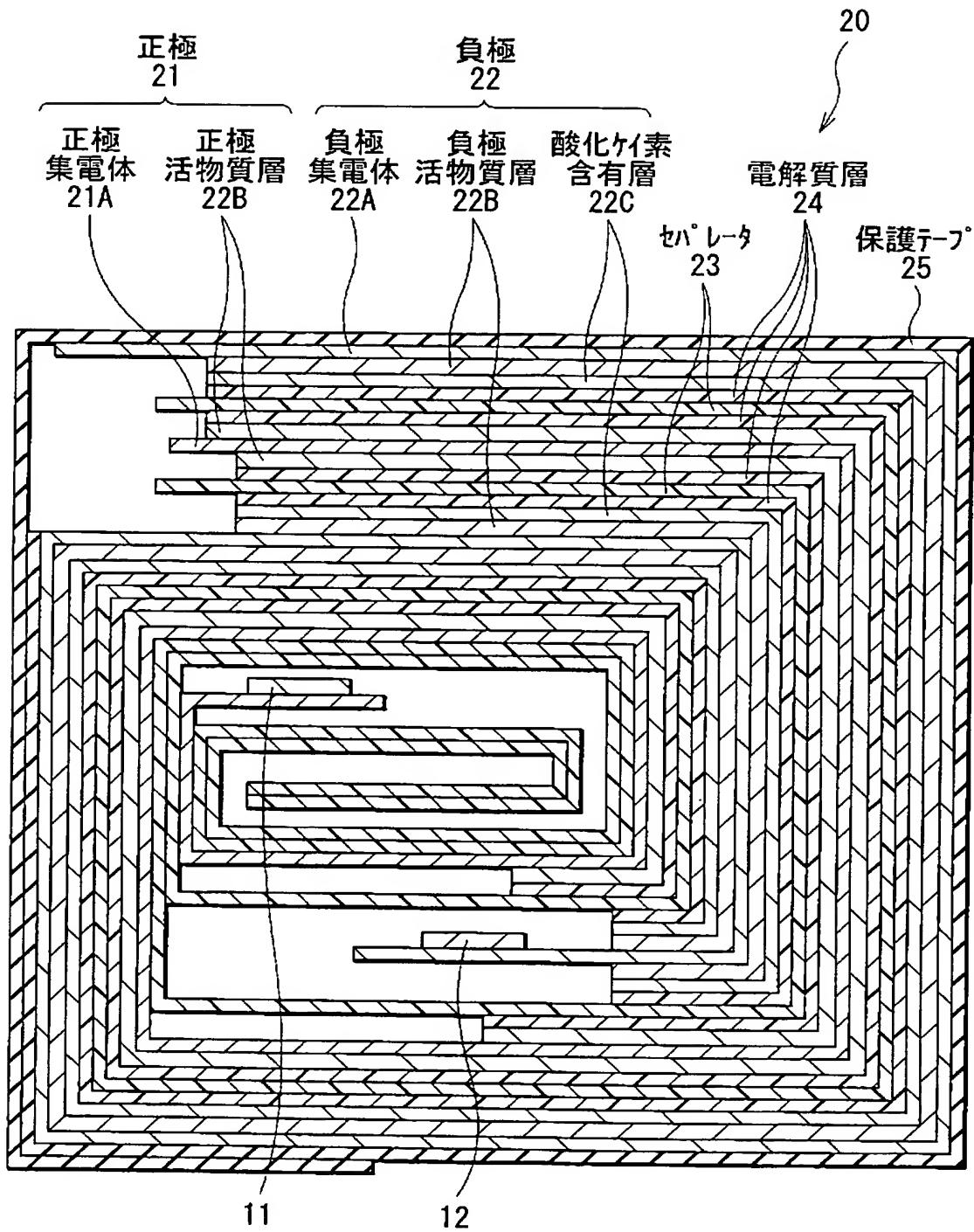
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた高温保存特性を得ることができる負極、およびそれを用いた電池を提供する。

【解決手段】 正極 21 と負極 22 とをセパレータ 23 および保持体に電解液を保持した電解質層 24 を介して積層し巻回した巻回電極体 20 を有する。負極 22 は、負極集電体 22A と負極活物質層 22B と酸化ケイ素含有層 22C とを有している。負極活物質層 22B は、Si あるいはこの合金を含み、気相法、液相法または焼結法で形成されたものであり、負極集電体 22A との界面の少なくとも一部において負極集電体 22A と合金化していることが好ましい。酸化ケイ素含有層 22C は、酸化ケイ素を含み、厚みが 50 nm 以上である。酸化ケイ素含有層 22C により、高温における負極活物質層 22B と電解液との反応が抑制される。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 2 - 3 3 5 0 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 8 5]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

氏 名

ソニー株式会社